

XP-002183956

AN - 1996-361008 [36]

AP - KR19900022052 19901227

CPY - KOLO-N

DC - A23

FS - CPI

IC - C08G63/78

IN - LEE J

MC - A05-E01A1 A09-A07 A10-D05

PA - (KOLO-N) KOLON IND INC

PN - KR9409418 B1 19941013 DW199636 C08G63/78 000pp

PR - KR19900022052 19901227

XA - C1996-113667

XIC - C08G-063/78

AB - KR9409418 The biodegradable polyester copolymer having tensile strength of 100-350 kg/cm² and elongation of 250-500 % is prepared by:
(A) polymerising an aromatic polyester with 80-110 DP at 230-270 deg.C
by an ester exchange reaction: (B) copolymerisation aromatic (I) and
aliphatic-(II)-polyester that has a composition ratio of 50(I):50(II)
- 90:10.

IW - MANUFACTURE BIODEGRADABLE POLYESTER COMPRISE POLYMERISE AROMATIC
POLYESTER ESTER EXCHANGE REACT COPOLYMERISE AROMATIC ALIPHATIC
POLYESTER

IKW - MANUFACTURE BIODEGRADABLE POLYESTER COMPRISE POLYMERISE AROMATIC
POLYESTER ESTER EXCHANGE REACT COPOLYMERISE AROMATIC ALIPHATIC
POLYESTER

INW - LEE J

NC - 001

OPD - 1990-12-27

ORD - 1994-10-13

PAW - (KOLO-N) KOLON IND INC

TI - Mfg. biodegradable polyester - comprising polymerising aromatic
polyester by ester exchange reaction and copolymerisation of aromatic
and aliphatic polyester

대한민국특허청(KR)

⑤Int. Cl.
C 08 G 63/78

⑫특 허 공 보(B₁)

제 3768 호

④공고일자 1994. 10. 13

①공고번호 94- 9418

②출원일자 1990. 12. 27

②출원번호 90-22052

심사관 연 무 식

⑦발 명 자 이 정 상 경상북도 구미시 공단동 212번지

⑦출 원 인 주식회사 코오롱 대표이사 하 기 주

서울특별시 중구 무교동 45번지

⑦대리인 변리사 박 사 룡

(전 3 면)

생분해성을 가지는 폴리에스테르의 제조방법

발명의 상세한 설명

본 발명은 에스테르의 교환반응을 이용한 생분해성을 가지는 폴리머의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는 인장강도가 100-350kg/cm²이며, 신도가 250-500%인 생분해성을 가지는 폴리에스테르의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 지방족 폴리에스테르의 경우 생분해성이 있으나, 융점이 낮고 내열성 및 기계적 강도 등의 물성이 나빠 이용이 제한되고 있고, 반면에 방향족 폴리에스테르의 경우 물성은 양호하나 생분해성이 없는 것으로 알려져 있다. 최근 환경오염이 심각한 문제로 대두되고 특히 생태계 내에서 쉽게 분해되지 않는 인공 고분자류가 생태계 내에 다량 축적됨에 따라 미관을 해치는 등 여러가지 문제점이 제거되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 폴리에틸렌과 전분 등을 혼합하여 생태계 내에서 신속하게 분해될 수 있는 고분자를 제조하고자 하는 시도가 진행되어 왔으며 여러 종류의 생분해성 고분자가 실제 이용되고 있는 상황이다. 이러한 시도의 일환으로 현재 다방면에서 널리 이용되고 있는 상황이다. 이러한 시도의 일환으로 현재 다방면에서 널리 이용되고 있는 폴리에스테르류를 이용한 생분해성 고분자의 합성이 연구되어 왔다. 그 일례를 보면, 방향족 폴리에스테르를 가열, 용융한 후 지방족 폴리에스테르를 축매와 함께 첨가하여 교환하면서 반응하면 전형적 에스테르 교환반응이 일어나 생분해성이 있는 랜덤 코폴리머가 형성되며, 생성된 코폴리머의 물성은 방향족 폴리에스테르의 함량에 좌우된다고 되어 왔다["Journal of applied polymer science" Vol. 26, (1981), p. 441-448]. 그러나 이러한 방법으로 랜덤 코폴리머를 제조할 경우 폴리에스테르의 열분해가 일어나 원하는 중합도와 물성을 얻기가 힘들고 물성을 얻기 위해 방향족 폴리에스테르류의 함량을 증가시킬 경우 생분해성이 떨어지는 문제점에 부딪히게 된다.

본 발명의 목적은 물성을 향상시키기 위하여 방향족 폴리에스테르류의 함량을 증가시키지 않고 방향족 폴리에스테르류의 중합도가 조절된 생분해성의 폴리에스테르 랜덤 코폴리머의 제조방법을 제공하는 데 있다.

본 발명에서의 폴리머 조성물은 방향족 폴리에스테르 50-90중량부분과 지방족 폴리에스테르 10-50중량부분으로 방향족 폴리에스테르의 중합도가 50-150정도인 것을 특징으로 하고 있다. 바람직한 방향족 폴리에스테르의 중합도는 80-110정도를 포함한다.

본 발명을 상세히 설명하면 이미 중합된 폴리에스테르를 용융하여 에스테르 교환반응을 일으키지 않고 먼

저 방향족 폴리에스테르를 모노머로부터 중합하여 바람직한 중합도에 이르게 한 후 지방족 폴리에스테르를 투입하여 급속히 용융시켜 축매존재하에서 교반하며 반응시켜 에스테르 교환반응을 일으켜 지방족과 방향족이 랜덤하게 분포된 생분해성을 지닌 폴리에스테르 폴리머를 얻는 것을 특징으로 하고 있다.

좀더 상세히 설명하면 방향족 폴리에스테르의 제조에 사용되는 부틸렌 테레프탈레이트, 에틸렌 테레프탈레이트 등을 에틸렌 글리콜과 중량대 부피비 2:7-7:1로 일반적으로 에스테르 중합에 이용되는 축매의 존재하에서 원하는 중합도에 이를 때까지 반응시키고 다시 폴리카프롤락톤 등의 생분해성이 좋은 지방족 폴리에스테르를 적당량 투입하여 에스테르 교환반응을 일으켜 랜덤하게 지방족과 방향족이 분포된 코폴리머를 얻는다.

본 발명에 의해 제조된 폴리머는 전술한 기존의 방식과 비교할 때 방향족 폴리에스테르의 함량이 낮더라도 유사한 물성을 보이며 함량비가 유사할 때는 분해성과 물성이 우수하다.

본 발명에서 이용되는 모노머 및 지방족 폴리에스테르의 제조법은 이미 공지되어 있다.

또한 모노머로부터 방향족 폴리에스테르를 제조하는 방법도 이미 공지되어 있는 사실이다. 좀 더 나은 물성의 폴리머를 제조하기 위한 조건으로는 방향족 폴리에스테르의 중합온도는 200-300℃, 바람직하게는 230-270℃가 적합하며, 중합시간은 1-3시간, 바람직하게는 1.5-2.5시간이 적합하다. 교반 속도는 40-50rpm이 적당하고 지방족 폴리에스테르 투입후에서는 반응온도를 190-220℃로 내리는 것이 좀 더 좋은 물성의 폴리머를 얻을 수 있다.

에스테르 교환반응의 축매로는 무수초산 아연이 적합하며 반응시간은 0.5-1.5시간, 바람직하게는 50-90분이 적합하다.

사용되는 지방족 폴리에스테르의 수평균 분자량은 20,000-50,000이 적합하며, 25,000-40,000이 특히 좋다. 에스테르 교환반응이 완료된 후 중합물은 수용액에 토출하여 응고시킨다.

본 발명의 제조방법에 따라 제조된 폴리머는 인장강도가 100-350kg/cm², 신도가 250-500% 사이로 나타나 종래의 방법에 의해 얻어진 폴리머의 인장강도 70-200kg/cm², 신도 200-370%보다 물성이 양호하며, 생분해성은 더욱 양호하다.

본 발명에 의하여 제조된 폴리머의 생분해성은 지방분해효소에 의해 용해되는 속도로 평가하였다. 반응용액으로는 100마이크로몰의 인산 완충용액을 사용하였고, 지방족 폴리에스테르이 양이 20밀리그램이 되도록 하여 폴리머 분말을 첨가하였다. 여기에 진균의 일종인 리조푸스속의 지방분해효소 0.2밀리그램을 첨가하고 총 반응액 부피를 1ml로 한 후 37℃에서 16시간 교반하면서 반응시켰다. 반응후 반응액을 여과하여 여과액 중 수용성의 총 탄소량을 측정하여 생분해율을 결정하였다. 수용성의 탄소량은 지방족 폴리에스테르에서만 생성된 것으로 가정하였다.

생분해율은 다음의 식에 의하여 결정하였다.

$$\text{생분해율} = [\text{수용액 중의 총 탄소량} / 20(\text{mg})] \times 100$$

본 발명을 실시예 및 비교실시예에 의하여 설명하면 다음과 같다.

실시예 1

부틸렌 테레프탈레이트 1kg, 에틸렌 글리콜 500ml, 무수초산 아연 300mg을 용량 2L의 소형 중합관에 투입하고 반응온도 250℃에서 50rpm으로 교반하며 1.5시간동안 반응을 진행시켜 중합도 90으로 한 후 폴리 카프롤락톤 500g을 투입하고 반응온도를 200℃로 내리면서 40rpm에서 1시간 반응을 진행시켰다. 반응후 중합액을 토출하여 물 속에서 응고시키면서 미반응된 모노머를 추출하였다. 제조한 폴리머의 물성과 생분해성을 표 1에서 나타냈다.

비교실시예 1

중래의 방법을 이용하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트 1.5kg과 폴리카프롤락톤 500g을 용량 2L의 소형 중합관에 투입하고 무수초산 아연 300mg을 가하여 250℃에서 50rpm으로 교반하며 1.5시간동안 반응시키고 반응온도를 200℃로 내린 후 1시간동안 반응을 진행시켰다. 반응후 중합물을 토출하여 물 속에서 응고시켰다. 제조한 폴리머의 물성과 생분해성을 표 1에 나타냈다.

표 1

	Tm(℃)	인장강도(kg/cm ²)	신도(%)	생분해성(%)
실시예 1	135	114.2	280.7	46
비교실시예 1	112	84.2	230.3	37

실시예 2

에틸렌 테레프탈레이트 0.5kg, 에틸렌 글리콜 250ml, 무수초산 아연 200mg을 용량 2L의 소형 중합관에 투입하고 반응온도 230℃에서 교반하면서 1시간동안 반응을 진행시켜 중합도 100으로 한 후 폴리카프롤락톤 500g을 투입하고 온도를 210℃로 내리면서 30분간 40rpm으로 교반하면서 반응을 진행시켰다. 반응후 중합물을 토출하여 물 속에서 응고시키면서 미반응된 모노머를 추출하였다. 제조한 폴리머의 물성과 생분해성을 표 2에 나타냈다.

비교실시예 2

중래의 방법을 이용하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트 0.7kg, 폴리카프롤락톤 500g을 용량 2L의 소형 중합관에 투입하고 무수초산 아연 200mg을 가하여 반응온도 230℃에서 50rpm으로 교반하면서 1시간동안 반응을 진행시키고 온도를 200℃로 내리면서 30분동안 40rpm으로 교반하며 반응을 진행시켰다. 반응후 중합물을 토출하여 물 속에서 응고시켰다. 제조한 폴리머의 물성과 생분해성을 표 2에 나타냈다.

표 2

	Tm(℃)	인장강도(kg/cm ²)	신도(%)	생분해성(%)
실시예 2	148	142.7	320.5	72
비교실시예 2	141	126.4	249.2	68

특허청구의 범위

1. 방향족 폴리에스테르와 지방족 폴리에스테르이 랜덤 코폴리머를 제조함에 있어서, 통상의 에스테르 교환반응 촉매 존재하, 방향족 폴리에스테르 모노머로부터 중합온도 230-270℃에서 먼저 중합하여 중합도 80-110으로 하고, 계속하여 반응온도를 190-220℃로 내린 후, 중합된 방향족 폴리에스테르 : 투입되는 지방족 폴리에스테르 중량비가 50 : 50-90 : 10이 되도록 지방족 폴리에스테르를 첨가, 용융시켜 에스테르 교환반응을 일으킴을 특징으로 하는 코폴리머의 제조방법.
2. 제 1 항에 있어서, 방향족 폴리에스테르는 부틸렌 테레프탈레이트 또는 에틸렌 테레프탈레이트에서 선택된 방향족 폴리에스테르 모노머와 에틸렌 글리콜을 중합한 것이고, 지방족 폴리에스테르를 폴리카프롤락톤임을 특징으로 하는 코폴리머의 제조방법.